第42卷 第4期
2022年8月

桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42, No. 4
Aug. 2022

$TbCrO_3$的合成以及磁、介电性能研究

樊利国[1]，王松伟[1,2]，张亚乐[1]，杨瑞鑫[1]，崔梦范[1]，张 鑫[1,2]

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004；
2. 桂林电子科技大学 广西电子信息材料构效关系重点实验室，广西 桂林 541004)

摘 要：为研究$TbCrO_3$低温下的磁相变和介电弛豫，采用溶胶凝胶自蔓延燃烧合成法制备了$TbCrO_3$材料，并对其磁、电性能进行了分析。利用X射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜和综合物性测量系统对材料进行了物相和物性表征。X射线衍射结果表明，合成的$TbCrO_3$为单相多晶样品，空间群为Pbnm；直流磁化曲线表明，材料的奈尔温度T_N=162 K，分子的有效磁矩理论值与通过磁化曲线高温顺磁段外推得到的实验值相吻合，说明样品的磁性遵循居里外斯定律，外斯常数为负值(−32.2 K)，表明样品内部的反铁磁耦合特性；介电测量中，在低频、高温下，样品出现了介电色散和巨介电常数，归因于空间电荷极化。样品在200 K附近出现介电弛豫，损耗峰随着频率增大向高温移动，拟合出的活化能为0.358 eV，这与$RCrO_3$体系中其他样品的活化能接近。根据介电常数虚部与频率关系分析出弛豫为麦克斯韦-瓦格纳弛豫，由阻抗谱分析出弛豫是由晶界与晶粒共同作用的。$TbCrO_3$在低温下存在顺磁-反铁磁相变，介电弛豫显示出热激活行为。

关键词：溶胶凝胶自蔓延燃烧；反铁磁；巨介电常数；空间电荷极化；介电弛豫
中图分类号：TB34 **文献标志码**：A **文章编号**：1673-808X(2022)04-0333-06

Synthesis magnetic and dielectric properties of $TbCrO_3$

FAN Liguo[1], WANG Songwei[1,2], ZHANG Yale[1], YANG Ruixin[1], CUI Mengfan[1], ZHANG Xin[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technolog, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to study the magnetic phase transition and dielectric relaxation of $TbCrO_3$ at low temperature, $TbCrO_3$ samples were prepared by the sol-gel self-propagating combustion synthesis method, and its magnetic and electrical properties were analyzed. The crystal structue and physical properties of $TbCrO_3$ were characterized by X-ray diffractometer, field emission scanning electron microscope and physical property measurement system, respectively. X-ray diffraction results show that the synthesized $TbCrO_3$ is single with Pbnm space group. The DC magnetization curve shows that the Neel temperature of the material is T_N=162 K, the theoretical value of the effective magnetic moment of the molecule is consistent with the experimental value obtained by extrapolation of the high-temperature paramagnetic section of the magnetization curve, indicating that the magnetic properties of the sample follow Curie's law, the Weiss constant is negative (−32.2 K), indicating the antiferromagnetic coupling characteristics inside the sample. In the dielectric measurement, at low frequency and high temperature, the sample has dielectric dispersion and giant dielectric constant, which is attributed to space charge polarization. The sample shows dielectric relaxation near 200 K, and the loss peak moves to high temperature with increasing frequency. The fitted activation energy is 0.358 eV, which is close to the activation energy of other samples in the $RCrO_3$ system. According to the relationship between the imaginary part of the dielectric constant and the frequency, the relaxation is the Maxwell-Wagner relaxation. From impedance spectroscopy analysis, relaxation is caused by the interaction of grain boundaries and grains. $TbCrO_3$ has a paramagnetic-antiferromagnetic phase transition at low temperature, and dielectric relaxation shows thermal activation behavior.

Key words: sol-gel self-propagating combustion; antiferromagnetic; giant dielectric constant; space charge polarization; dielectric relaxation

收稿日期：2021-03-11
基金项目：广西电子信息材料构效关系重点实验室基金(191004-Z, 201020-Z, 201021-Z)
通信作者：王松伟(1979－)，男，博士，研究方向为多铁材料。E-mail：swwang@guet.edu.cn
引文格式：樊利国，王松伟，张亚乐，等. TbCrO3的合成以及磁、介电性能研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2022，42(4)：333-338.

钙钛矿型稀土铬铁矿($RCrO_3$,R 代表稀土离子)由于其有趣的物理性质[1-2]及在数据存储、传感器和室温磁制冷中的潜在应用引起了人们的广泛关注[2-8]。虽然经过了近 60 年的研究[9-14],但是其多铁和磁电性质仍然吸引着研究人员。从结构上来说,$RCrO_3$ 钙钛矿以正交结构(空间群 Pnma 或 Pbnm)结晶,其中 R^{3+} 阳离子被 12 个 O^{2-} 阴离子包围,Cr^{3+} 阳离子被 6 个 O^{2-} 阴离子包围[15]。该体系由于 R^{3+} 离子与 Cr^{3+} 离子的相互作用而表现出较强的磁性,在低温区,R^{3+} 离子与 Cr^{3+} 离子的相互作用可表示为 $R^{3+}-R^{3+}$、$R^{3+}-Cr^{3+}$ 和 $Cr^{3+}-Cr^{3+}$,这些相互作用通常被认为是各向同性和对称组成,以及离子间的反对称和各向异性交换相互作用构成[16-19]。在 $LnCrO_3$(Ln=Ho, Er, Yb, Lu 和 Y)化合物的介电研究中,在较宽的温度范围内发现了较宽的介电跃迁[4]。在传统的铁电体中,当铁电体向顺电结构发生相变时,介电常数表现出强烈的温度依赖性,当温度达到居里温度(T_C)时,介电常数达到最大值。而在弛豫铁电体中,由于随机取向的短程极性纳米粒子被外部电场重新取向,介电常数的最大值与结构相变无关,介电常数-温度曲线显示出一个宽的、与频率相关的峰值[20]。因此,$LnCrO_3$(Ln=Ho, Er, Yb, Lu 和 Y)化合物在室温以上更像是弛豫型铁电体,其转变温度高于 T_N。在 $RCrO_3$(R=Sm, Gd, Er)多晶和 $RCrO_3$(Dy, Nd, Tb, Er)单晶的研究中[21],介电常数的异常变化与 $R^{3+}-R^{3+}$、$R^{3+}-Cr^{3+}$ 和 $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ 的磁性相互作用有关。

目前,关于 $TbCrO_3$ 介电方面的研究较少,故通过溶胶法制备单相 $TbCrO_3$ 多晶样品,并对其晶体结构、磁性和介电性能进行研究。

1 实验

1.1 样品制备

溶胶凝胶法是一种常用的材料制备方法,具有烧结温度低、效率高、制备周期短等优点,可用来制备粒径较小的纳米粉末。实验材料为 $Tb(NO_3)_3-6H_2O$、$Cr(NO_3)_3-9H_2O$,依据金属阳离子的化学计量比计算并称量样品。将定量的硝酸盐 $Tb(NO_3)_3-6H_2O$、$Cr(NO_3)_3-9H_2O$ 依次放入烧杯中,加入去离子水搅拌至溶解,再放到磁力加热搅拌器中继续搅拌;按照金属阳离子∶柠檬酸=1∶1.2 的比例称取柠檬酸,在烧杯中溶解后,引流到硝酸盐混合溶液中;设定搅拌器温度为 80 ℃,继续搅拌,直至获得较干的稠状凝胶后,通过溶剂置换进行干燥,得到粉末状样品。将粉末倒入 200 ml 大坩埚中,置于电阻炉上加热,待自蔓延燃烧完毕后,收集粉末,并对其进行研磨、压片、烧结,最终制备出单相 $TbCrO_3$ 样品。

1.2 样品表征

采用 PANalytical X, pert PROAlpha-1 型衍射仪对样品进行 X 射线衍射检测,参数为 Cu 靶 Kα 辐射,Ge 单色器,使用步进扫描方式,采样时间 1~2°/min,扫描步幅 0.013 13°;应用 Jade 6.0 软件对实验结果进行分析,运用 FullProf 软件对实验数据进行全谱拟合;采用 Quanta 450 FEG 型场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌和能谱;采用综合物性测量系统上的 VSM 软件测试磁性能,精密阻抗分析仪通过硬件接口与综合物性测量系统连接,测试样品的介电性能,通过软件编程来控制系统并记录数据。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与能谱

单相 $TbCrO_3$ 多晶样品的 XRD 数据和 Rietveld 精修结果如图 1 所示。将 X 射线衍射图谱与标准 PDF 卡片核对,发现二者一一对应,没有额外的衍射峰,确定样品为单相,空间群为 Pbnm。对空间群 Pbnm 进行 Rietvled 精修,得到晶格参数 $a=5.293\ (5)$ Å,$b=5.511\ (7)$ Å,$c=7.575\ (4)$ Å。图中拟合差值曲线波动很小,拟合度因子 $\chi^2=1.99$,$R_{wp}=11.2\%$,说明精修拟合所用的结构是合理的。

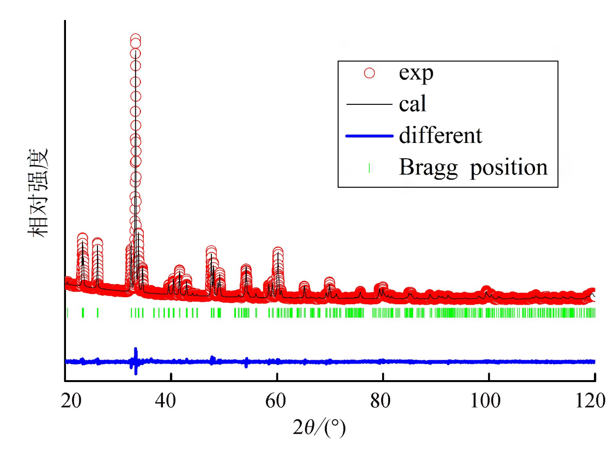


图 1 $TbCrO_3$ 样品 XRD 与精修结果

为进一步确定样品成分,对样品做能量色散 X 射线分析(简称 EDS)。实验采用点扫描模式,可以测出不同区域的样品原子百分比和可能存在的杂质。实验结果如图 2 所示,样品中存在 Tb、Cr 和 O 元素,无杂质峰。此外,对不同点的原子含量进行分析,原子百分比 Tb∶Cr∶O≈1∶1∶3,表明该样品为单相。

2.2 磁性能

对样品进行直流磁化率测试,分别采用零场冷

元素	原子百分比
Tb	19.05
Cr	18.98
O	61.97

图 2 $TbCrO_3$ 的 EDS

(ZFC)和场冷(FC)两种模式，数据采集范围为 5～350 K，外加强度为 100 Oe 的恒定磁场，测量得到磁化强度与温度关系(M-T)曲线如图 3 所示。由图 3 可知，ZFC 曲线与 FC 曲线在 162 K 出现分叉，此温度对应于顺磁-反铁磁转变温度[22]，被称为奈尔温度(T_N)，温度值与文献[23]一致。当温度高于 162 K 时，体系处在顺磁状态；当温度降到 162 K 以下时，$Cr^{3+}-Cr^{3+}$ 相互作用占主导地位，Cr^{3+} 自旋呈现倾角反铁磁有序，体系呈现弱铁磁态。图 3 中的插图为直流磁化率(FC)倒数与温度的相关曲线，将 x^{-1}－T 曲线高温顺磁段作直线外推，求得有效磁矩为 10.31 μ_B。实验值 10.31 μ_B 与计算获得的理论值 10.46 μ_B 较为接近，说明样品的磁性遵循居里外斯定律，外斯常数为负值(－32.2 K)，表明样品内部存在反铁磁耦合作用特性。

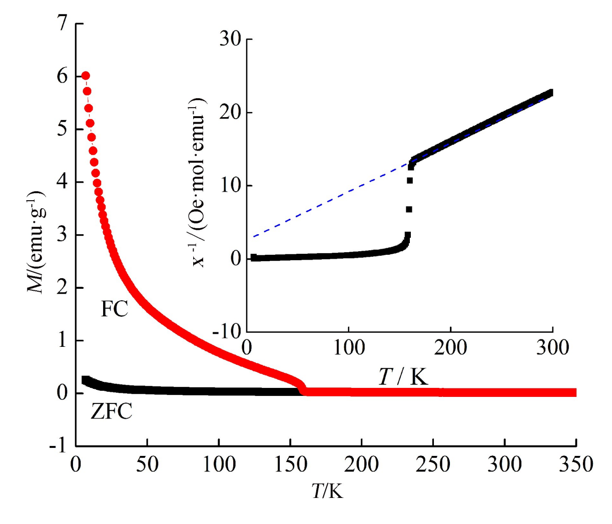
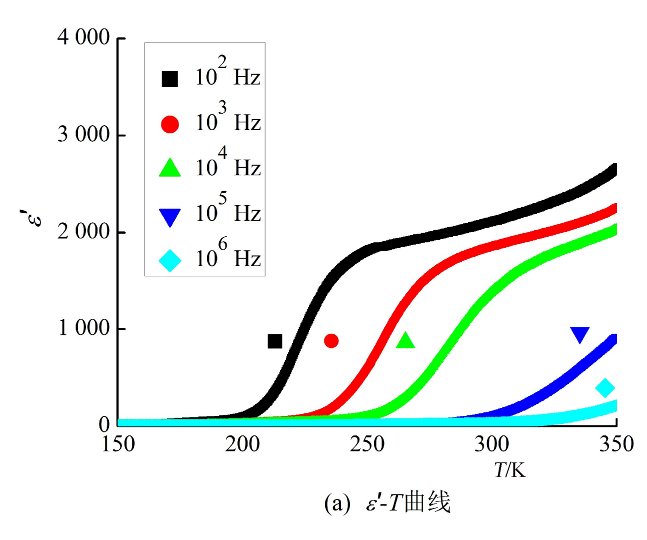


图 3 $TbCrO_3$ 的 M-T 曲线，插图为 FC 模式下 x^{-1}-T 曲线

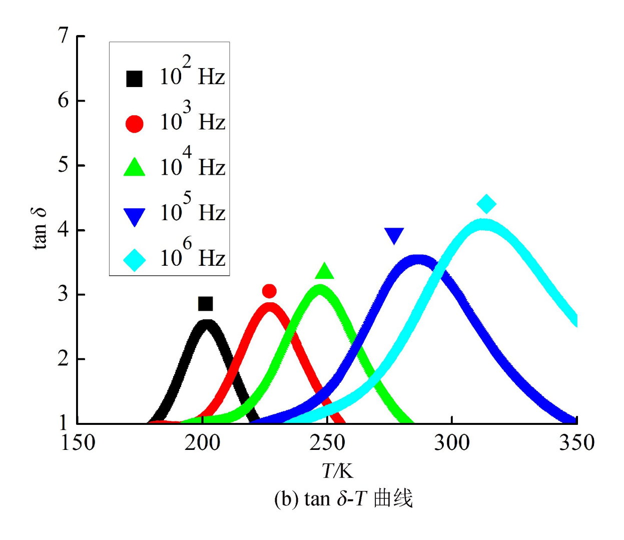
2.3 介电性能

在介电测量中，采用 10^2、10^3、10^4、10^5、10^6 Hz 五个频率来测试电容随温度的变化情况，根据电容数据计算得出相对介电常数。介电常数实部(ε′)与介电损耗(tan δ)的温度相关曲线如图 4 所示。由图 4 可知，在同一温度下，介电常数实部随频率的增加而减小，这种现象被称为介电色散，主要是因为在低频时，偶极子沿电场方向排列，对介质的总极化有充分的贡献；在较高的频率下，电场的变化太快，偶极子会出现滞后行为，偶极子对极化的贡献和对介电常数的贡献变得可以忽略。在室温附近，介电常数达到 10^3 量级，说明样品存在巨介电行为，如果材料中电子和离子极化机制占主导地位，那么材料的介电常数会比较低，一般不会超过 100。最新研究表明，外禀麦克斯韦-瓦格纳型极化可用来解释在许多陶瓷材料中观察到的高介电常数[24]。

在 tan δ-T 曲线中存在损耗峰值且随着频率的增大向高温移动，表明样品中存在一种热激活弛豫[25]。在所测量的频率范围内，介电弛豫可能由 2



(a) ε′-T曲线



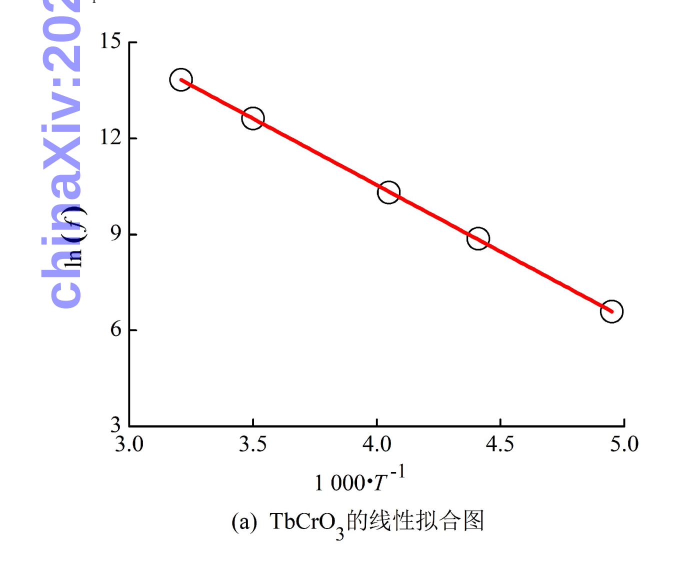
(b) tan δ-T 曲线

图 4　$TbCrO_3$ 的介电温谱

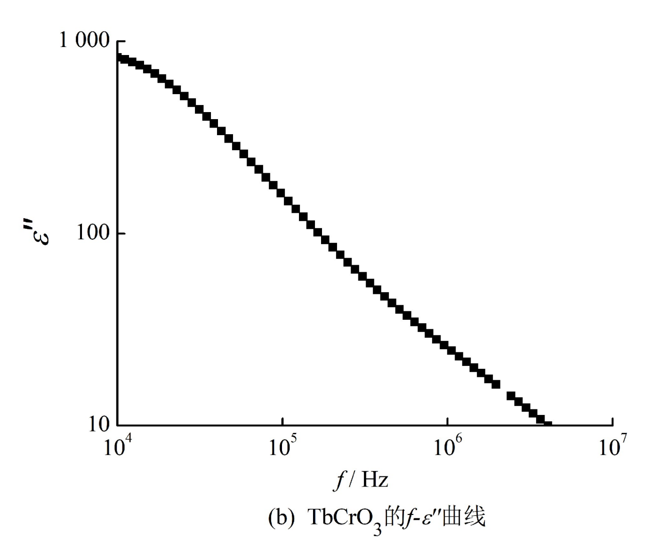
种机理引起：1)氧空位迁移率。对于与氧空位迁移率有关的介电弛豫，各种钙钛矿材料的活化能在 0.9～1.48 eV。通常，在热激活的驰豫过程，峰值位置(T_M)的变化可通过阿伦尼乌斯定律描述：

$$f = f_0 \exp(-E_a / k_B T_p), \quad (1)$$

其中：f_0 为前因子；E_a 为活化能；k_B 为玻尔兹曼常数；T_p 为测试温度；拟合结果如图 5(a)所示，根据线性拟合得到斜率数据，计算出样品的活化能为 0.358 eV，不在 0.9～1.48 eV 内，因此，介电弛豫不是由氧空位的迁移率引起。2)麦克斯韦-瓦格纳弛豫，源于样品区域之间的不同的电导率[26]，可通过低频段介电常数的虚部(ε″)与频率的关系具有 f^{-1}的特点来判断，如图 5(b)所示，斜率趋近－1，表明样品存在的热激活驰豫源于麦克斯韦-瓦格纳弛豫。



(a) $TbCrO_3$的线性拟合图



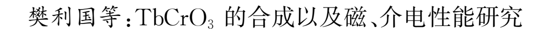
(b) $TbCrO_3$的f-ε″曲线

图 5　$TbCrO_3$ 的线性拟合图及 f-ε″曲线

为区分观察到的驰豫是由晶粒中载流子的偶极效应、晶界的内部阻挡层电容效应(简称 IBLC)或者电极的界面效应中何种效应引起，对结果进行阻抗分析。225 K 下的奈奎斯特图如图 6 所示。图 6 中存在 2 个半圆弧，其中低频段的半圆与晶界有关，高频段的与晶粒有关。图 6 中插图的等效电路包括 2 个串联的并联电路，第一个电路是由晶粒电阻 R_g、晶粒电容 C_g 和恒相元件 *CPE* 组成，它模拟晶粒的传输；第二个电路描述了晶界的传导机制，由晶界电阻 R_{gb}、晶界电容 C_{gb} 和恒相元件 *CPE* 组成。由图 6 可知，电路得到了很好的拟合，说明样品中的驰豫由晶界和晶粒共同贡献[27-28]。

3　结束语

采用溶胶凝胶法制备出单相 $TbCrO_3$ 多晶样品，并对样品的磁性能和介电性能进行研究。实验结果



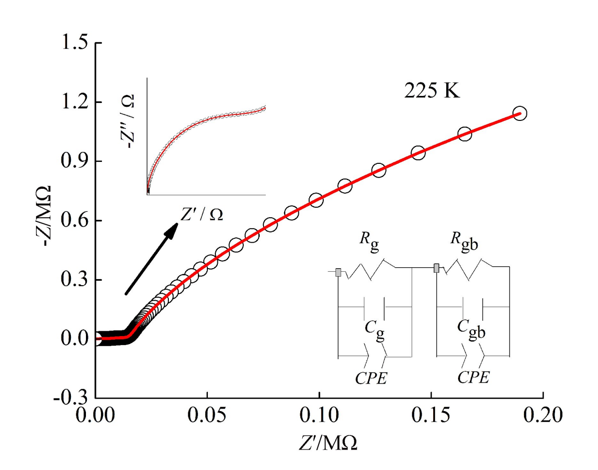


图 6　225 K 下 $TbCrO_3$ 的奈奎斯特图，插图为拟合的等效电路

表明：磁性测量表明样品在 162 K 出现磁跃迁，样品经历了顺磁性到反铁磁相变，高温顺磁段遵循居里外斯定律；样品存在介电色散和巨介电常数；介电损耗峰随着频率的增大向高温移动的热激活驰豫是由麦克斯韦-瓦格纳效应引起的；阻抗谱拟合等效电路表明，低频下的驰豫由晶界贡献，高频下的驰豫则由晶粒贡献，可排除电极界面对驰豫的影响。

参考文献：

[1] DURÁN A，FRANCO C M，MORÁN E，et al. Biferroic $LuCrO_3$：structural characterization，magnetic and dielectric properties[J]. Materials Chemistry and Physics，2014，143(3)：1222-1227.

[2] CHENG Zhenxiang，WANG Xiaolin，DOU SX，et al. A novel multiferroic system：rare earth chromates[J]. Journal of Applied Physics，2010，107(9)：09D905.

[3] INDRA A，DEY K，MIDYA A，et al. Magnetoelectric coupling and exchange bias effects in multiferroic $NdCrO_3$[J]. Journal of Physics：Condensed Matter，2016，28(16)：166005.

[4] SAHU J R，SERRAO C R，RAY N，et al. Rare earth chromites：a new family of multiferroics[J]. Journal of Materials Chemistry，2007，17(1)：42-44.

[5] SERRAO C R，KUNDU A K，KRUPANIDHI S B，et al. Biferroic $YCrO_3$[J]. Physical Review B，2005，72(22)：220101.

[6] SIEMONS M，LEIFERT A，SIMON U. Preparation and gas sensing characteristics of nanoparticulate p-type semiconducting $LnFeO_3$ and $LnCrO_3$ materials[J]. Advanced Functional Materials，2007，17(13)：2189-2197.

[7] SIEMONS M，SIMON U. High throughput screening of the propylene and ethanol sensing properties of rare-earth orthoferrites and orthochromites[J]. Sensors and Actuators B：Chemical，2007，126(1)：181-186.

[8] FKHAR L，MAHMOUD A，BOSCHINI F，et al. Structural，magnetic，and magnetocaloric properties in rare earth orthochromite (Sm，Nd，and La)CrO_3 for cooling product[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism，2020，33：1023-1030.

[9] RAO G V S，RAO C N R，FERRARO J R. Infrared and electronic spectra of rare earth perovskites：ortho-chromites，-manganites and -ferrites[J]. Applied Spectroscopy，1970，24(4)：436-445.

[10] LAL H B，DWIVEDI R D，GAUR K. Pyroelectric and dielectric properties of some heavy rare-earth orthochromites[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，1996，7(1)：35-38.

[11] LAL H B，DWIVEDI R D，GAUR K. Pyroelectric and dielectric properties of some light rare-earth orthochromites[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，1990，1(4)：204-208.

[12] BOUDAD L，TAIBI M，BELAYACHI A，et al. Dielectric relaxation，electrical conductivity and optical studies of solid-state synthesized $EuCrO_3$[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2020，31(1)：354-360.

[13] ZARRIN N，HUSAIN S，GAUR D D，et al. Dopant incited alterations in structural，morphological，optical，and dielectric properties of Er-doped $LaCrO_3$[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2020，31(4)：3466-3478.

[14] LUO Ping，ZHANG Bo，ZHAO Qing，et al. Characterization and electrical conductivity of $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ NTC ceramics[J]. Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2017，28：9265-9271.

[15] LATE R，RAI H M，SAXENA S K，et al. Probing structural distortions in rare earth chromites using Indian synchrotron radiation source[J]. Indian Journal of Physics，2016，90(12)：1347-1354.

[16] JAISWAL A，DAS R，VIVEKANAND K，et al. Magnetic and dielectric properties and Raman spectroscopy of $GdCrO_3$ nanoparticles[J]. Journal of Applied Physics，2010，107(1)：013912.

[17] TSYMBAL L T，BAZALIY Y B，DERKACHENKO V N，et al. Magnetic and structural properties of spin-reorientation transitions in orthoferrites[J]. Journal of Applied Physics，2007，101(12)：123919.

[18] TIWARI B，DIXIT A，NAIK R，et al. Dielectric and optical phonon anomalies near antiferromagnetic ordering in $LaCrO_3$：a possible near room temperature magnetodielectric system[J]. Applied Physics Letters，2013，103(15)：152906.

[19] SU Yuling, ZHANG Jincang, FENG Zhenjie, et al. Magnetization reversal and Yb^{3+}/Cr^{3+} spin ordering at low temperature for perovskite $YbCrO_3$ chromites[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(1): 013905.

[20] 单召辉, 刘心宇, 周昌荣. $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$-$Bi_{1/2}Na_{1/2}(Nb_{2/3}Zn_{1/3})O_3$-$BaTiO_3$ 无铅陶瓷压电介电性能[J]. 桂林电子科技大学学报, 2008, 28(1): 31-34.

[21] RAJESWARAN B, KHOMSKII D I, ZVEZDIN A K, et al. Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism[J]. Physical Review B, 2012, 86(21): 214409.

[22] 熊家才, 马垒, 卢世翻, 等. B 掺杂对 $HoCo_2$ 化合物的结构和磁热效应的影响[J]. 桂林电子科技大学学报, 2020, 40(5): 457-462.

[23] STARUCH M, JAIN M. Evidence of antiferromagnetic and ferromagnetic superexchange interactions in bulk $TbMn_{1-x}Cr_xO_3$[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26(4): 046005.

[24] 宋桂林, 方松, 童金山, 等. 多铁材料 $SmFe_{1-x}Cr_xO_3$ 陶瓷的介电特性及磁相变的研究[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 6066-6074.

[25] BAI Yang, WANG Songwei, ZHANG Xin, et al. Negative magnetization, dielectric and magnetodielectric properties of $EuCrO_3$[J]. Materials Research Express, 2018, 6(2): 026101.

[26] BIDAULT O, GOUX P, KCHIKECH M, et al. Space-charge relaxation in perovskites[J]. Physical Review B, 1994, 49(12): 7868-7873.

[27] IDREES M, NADEEM M, ATIF M, et al. Origin of colossal dielectric response in $LaFeO_3$[J]. Acta Materialia, 2011, 59(4): 1338-1345.

[28] WANG Songwei, ZHANG Xin, YAO Rong, et al. High-temperature dielectric relaxation behaviors in Mn_3O_4 polycrstals[J]. Materials, 2019, 12(24): 4026-4034.

实习编辑: 高波